Beitrag zur Theorie der Beckmannschen Umlagerung.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Otto Wunstorf

aus Dankelsheim (Braunschweig).

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

Göttingen 1913.

Druck von August Lax in Hildesheim.

Angenommen durch die mathematisch-naturwissenschaftliche Abteilung der philosophischen Fakultät.

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Oktober 1912.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde im allgemeinen chemischen Universitätslaboratorium zu Göttingen in der Zeit von April 1911 bis August 1912 auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. A. Kötz ausgeführt.

Einleitung.

Im Jahre 1883 hatte Gabriel[1]) beobachtet, daß m-Nitrobenzaldoxim mit Phosphorpentachlorid Wasser abspaltet und in Benzonitril übergeht. Wie man später erkannte, ist dies eine allgemeine Reaktion für eine bestimmte Klasse von Aldoximen, bei denen man deshalb annimmt, daß die Fähigkeit, Wasser abzuspalten, durch eine besondere räumliche Struktur bedingt sei, nach dem Schema:

$$\begin{matrix} R.CH \\ \| \\ NOH \end{matrix}$$

während man den stereoisomeren Formen, die diese Fähigkeit nicht oder nur in beschränktem Maße zeigen, die Struktur zuschreibt:

$$\begin{matrix} R.CH \\ \| \\ HON \end{matrix}$$

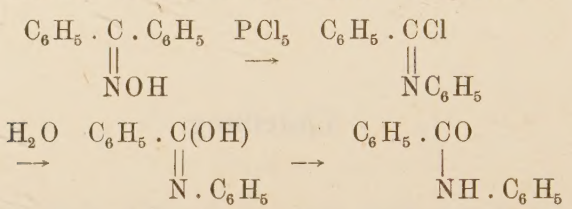
Beckmann suchte nun die Wasserabspaltung zu erschweren, indem er das an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatom der Aldoximidogruppe durch ein organisches Radikal ersetzte:

$$\begin{matrix} R.C.R' \\ \| \\ NOH \end{matrix}$$

Er ging also aus von den Ketonoximen[2]) und behandelte diese mit Phosphorpentachlorid. Als Endprodukt der Einwirkungen erhielt er jedoch aus Benzophenonoxim nicht,

[1]) B. **16**, 522 (1883).
[2]) B. **19**, 988 (1886).

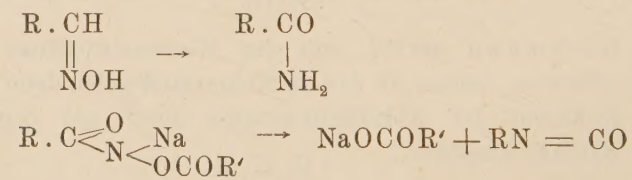
wie er erwartet hatte, Benzonitril, sondern Benzanilidimidchlorid, das mit Wasser in Benzanilid übergeht:



Es hatte sich also das Oxim in einen isomeren Körper umgewandelt. Mit anderen Worten: es hatte eine „molekulare Umlagerung“ stattgefunden. Man bezeichnet die Reaktion seither als „Beckmannsche Umlagerung“. Es zeigte sich später, daß fast alle Ketonoxime mit geeigneten Mitteln diese interessante Umwandlung erleiden. Sie näher zu studieren, war die Aufgabe der vorliegenden Arbeit.

I. Hofmann-Curtius-Beckmannsche Umlagerungen.

Außer den Ketonoximen können sich auch die Aldoxime und Hydroxamsäurederivate umlagern. Aldoxime geben Säureamide[1]) und die Ester der Hydroxamsäuren spalten sich in Säuren und Isocyansäureester[2])



Daß es sich bei diesen Umwandlungen auch um Beckmannsche Umlagerungen handelt, wird uns eine einfache schematische Betrachtung zeigen. Bezeichnen wir das Kohlenstoffatom der Carboximidogruppe mit C(1), die benach-

[1]) Vergl. z. B. B. 20, 1507 (1887).
[2]) Schroeter B. 42, 2337 (1909); vergl. auch Stieglitz, Am. J. 16, 70.

barten Atome durch den Index $^{(2)}$, die entfernteren mit $^{(3)}$ u. s. f., so ergibt sich für die Beckmannsche Umlagerung folgende Änderung der Atomgruppierung:

$$\begin{matrix} C^{(2)} \\ C^{(2)} \end{matrix}\!\!>\!C^{(1)} = N^{(2)}-O^{(3)}H \rightarrow C^{(2)}\!-\!C^{(1)}\!<\!\begin{matrix} O^{(2)}H \\ N^{(2)}-C^{(3)} \end{matrix}$$

Das Sauerstoffatom rückt also aus der Dreistellung in die Zweistellung und drängt dabei ein Kohlenstoffatom in die Dreistellung. Bei den Aldoximen ist dieses C-Atom durch Wasserstoff, bei den Hydroxamsäuren ist das in Zweistellung verbleibende C-Atom durch Sauerstoff ersetzt, was sofort klar wird, wenn wir sie in der Hydroximsäureform schreiben:

$$R.C^{(1)}\!<\!\begin{matrix} O^{(2)}H \\ N^{(2)}O^{(3)}COR' \end{matrix} \xrightarrow{NaOH} R.N^2 = C^1\!<\!\begin{matrix} O^2H \\ O^2H \end{matrix} + NaOCOR'$$

Von manchen Autoren werden zur Gruppe der Beckmannschen Umlagerungen auch die Übergänge von Säureamiden in Amine nach A. W. Hofmann[1])

$$R.CONH_2 \rightarrow R.NC:O \rightarrow RNH_2 + CO_2$$

und von Säureaziden in Isocyansäureester nach Curtius[2]) gerechnet:

$$R.C\!<\!\begin{matrix} O \\ N\!<\!\begin{matrix} \\ \| \\ N \end{matrix} \end{matrix} \rightarrow R.N:CO + N_2$$

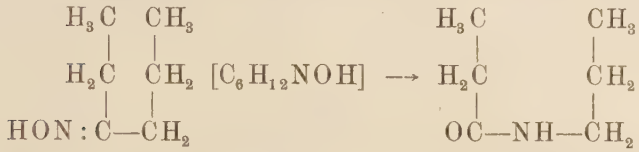
Wie bei den Ketoximen tritt hier auch unter Sprengung einer C-C-Bindung eine neue N-C-Bindung auf; das von Hoogewerff und van Dorp[3]) für die Beckmannsche Umlagerung gegebene Schema, das auf der Annahme eines Platzwechsels zwischen Hydroxyl und Radikal beruht, läßt diese Ähnlichkeit noch deutlicher erscheinen.

---

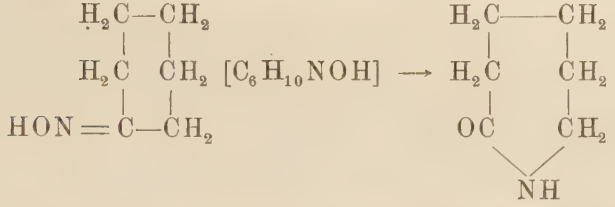
[1]) B. **15**, 407 (1882) usw.
[2]) B. **27**, 778 (1894); J. f. pr. Ch. [2] **64**, 401.
[3]) C. **1888**, 443; Jahresb. d. Ch. **896**, 839; Rec. trav. chim. Pays Bas **15**, 107.

1. $R.C.R' \rightarrow R.COH \rightarrow R.CO$
   $\quad\quad\quad

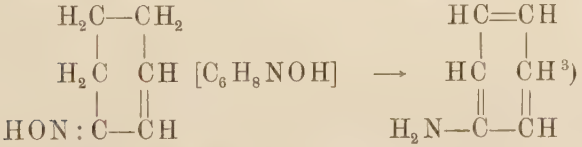
phatischen, aromatischen und gemischt-aliphatisch-aromatischen Ketoxime. Sie erleiden mit sauren Agentien Beckmannsche Umlagerung. Als Beispiel sei das Äthyl-n-propyl-ketoxim [1]) genannt:



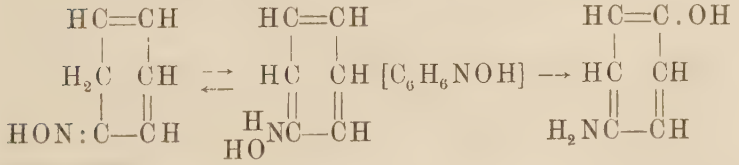
2. Gesättigte ringförmige (hydroaromatische) Ketonoxime. Sie lagern sich nach Wallach in Isoxime [2]) um, z. B.



3. Einfach ungesättigte hydroaromatische (sechsgliedrige) Ketonoxime. Sie geben Amidobenzolderivate:



4. Doppelt ungesättigte hydroaromatische (sechsgliedrige) Ketoxime. Diese sind mit den Phenylhydroxylaminen tautomer und lagern sich in p-Amidophenole um:

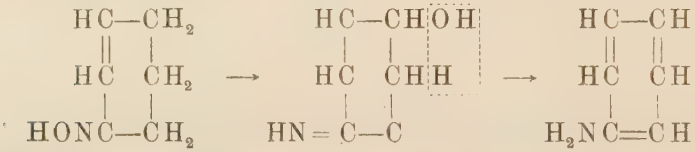


[1]) Die Beispiele sind so gewählt, daß sich je 2 aufeinanderfolgende durch eine Differenz von 2 Wasserstoffatomen unterscheiden.

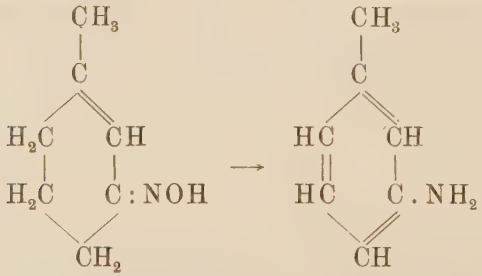
[2]) Wallach, Terpene und Campher. S. 32.

[3]) Grethe, Diss. Göttingen 1909, S. 17 f.

Um eine anschauliche Vorstellung der Isomerisation zu gewinnen, kann man sich des vorhin gegebenen Schemas der Umlagerung bedienen. Es zeigt sich dann, daß die Umwandlungen der Klassen 1 und 2 in derselben Richtung verlaufen. Nehmen wir bei 3 ein sauerstoffhaltiges Zwischenprodukt an,

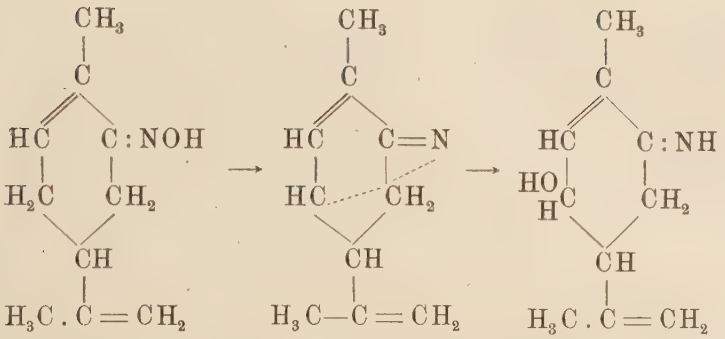


das durch Wasseraustritt in ein aromatisches Amin übergeht, so sieht man, daß bei den Umwandlungen der 3. und 4. Klasse der Sauerstoff an ein ganz anderes C-Atom tritt und eine Sprengung der CC-Bindung überhaupt nicht stattfindet. Als Beispiel für 3 sei noch der Übergang von Methylcyklohexenonoxim in m-Toluidin genannt:

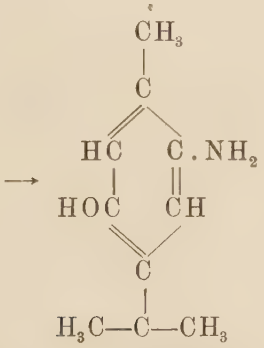


Während also die Umwandlung der zweiten Klasse eine echte Beckmannsche Umlagerung darstellt, können die der dritten und vierten Klasse nicht wohl dazu gerechnet werden. Für sie ist die einfachste Deutung die von Wallach gegebene, der ich mich anschließen möchte. Sie beruht auf der Annahme eines primär unter Wasseraustritt entstehenden Ringes, der durch Wasseranlagerung in anderer Richtung wieder gesprengt wird[1]):

[1]) Wallach, Terp. u. Campher. S. 31.



Carvoxim



Amidothymol

Es bleibt nun noch eine Deutung zu suchen für die Umwandlungen der ersten und zweiten Klasse, also für die eigentliche Beckmannsche Umlagerung.

Das Verhalten des Benzaldoxims, das einerseits leicht in Benzonitril und Wasser gespalten wird, anderseits beim Erhitzen Benzamid gegeben hat, ließ mich vermuten, daß der Vorgang sich so vollzog, daß primär Nitril gebildet wurde, und daraus durch Addition von Wasser nach der für derartige Fälle geltenden Regel Benzamid entstand. Ich glaubte nun in Analogie zum Benzaldoxim auch die Beckmannsche Umlagerung der Ketonoxime der ersten und zweiten Klasse mit einer Umlagerung unter Bildung von Zwischengliedern erklären zu können. Durch das

Studium der Einwirkung von Wärme auf Oxime (also unter Ausschluß der von anderen Forschern angewandten Umlagerungsmittel) glaubte ich Beckmannsche Umlagerung erzielen zu können und hoffte, dabei Zwischenprodukte fassen zu können. Systematische Versuche nach dieser Richtung hin sind bisher noch nicht angestellt. Wie beim

$$C_6H_5.\underset{\underset{NOH}{||}}{CH} \longrightarrow C_6H_5CN + HOH \longrightarrow C_6H_5C\!<\!\begin{matrix}OH\\NH\end{matrix} \longrightarrow C_6H_5C\!<\!\begin{matrix}O\\NH_2\end{matrix}$$

Benzaldoxim hoffte ich Nitrile und hydroxylhaltige Verbindungen zu erhalten und untersuchte das Verhalten 1. der einfachen (aliphatischen, aromatischen und hydroaromatischen) Ketoxime, 2. der Oxime, die in α-Stellung zur Oximidogruppe eine Hydroxylgruppe enthalten (Benzoinoxim) und 3. der Monoxime von Diketonen. Die von mir gewonnenen Resultate sollten in Einklang gebracht werden mit den Erfahrungen, die die bisherigen Forscher auf diesem Gebiet durch Einwirkung von Umlagerungsmitteln wie Phosphorpentachlorid, Eisessig + Essigsäureanhydrid + Salzsäure, Benzolsulfochlorid, Schwefelsäure, Essigsäure usw. gewonnen haben, und für die Theorie der Oximumlagerungen Verwertung finden.

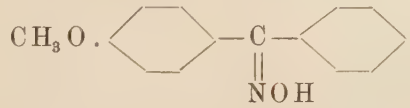
III. Stand der Oximumlagerungsfrage.

Es scheint mir nicht überflüssig zu sein, hier auf die Theorien einzugehen, die über den Mechanismus der Reaktion aufgestellt sind; da als einzige Zwischenprodukte die Chlorhydrate der Oxime und die Imidchloride gefunden

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!>\!C = \begin{matrix}HCl\\NOH\end{matrix} \qquad \text{und} \qquad \underset{\underset{Cl}{|}}{R.C} = NR'$$

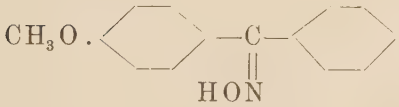
sind, so war man ganz auf das Gebiet der Hypothesen angewiesen. Daß die Theorie von Hoogewerff und van Dorp, die schon in der Einleitung erwähnt ist, nicht als

eine Erklärung für den Verlauf der Reaktion angesehen werden kann, hat schon Hantzsch betont. Sie ist nur ein anschauliches Schema, das für manche Zwecke allerdings wertvoll ist, so für die Untersuchungen von Hantzsch über stereoisomere Oxime,[1]) da nach dessen Annahme dasjenige Alkoholradikal mit dem Hydroxyl seinen Platz tauscht, das mit ihm benachbart ist, z. B.



α-Oxim des p.-Methoxylbenzophenons (labil)

Anilid der Anissäure



β-Oxim des p.-Methoxylbenzophenons (stabil)

Anisid der Benzoesäure.

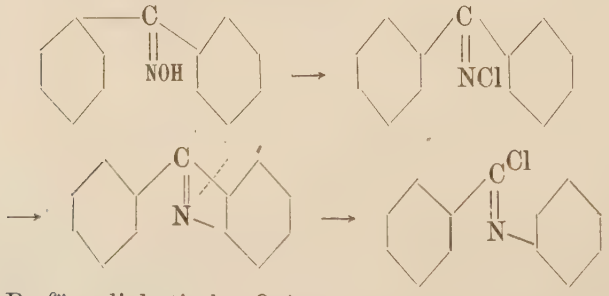
Beckmann[2]) erklärt die Umlagerung für eine katalytische Reaktion, indem er darauf weist, daß geringe Mengen des umlagernden Agens relativ große Mengen Oxim umzulagern vermögen. Bei katalytischen Reaktionen kommt jedoch in Betracht, daß sie auch ohne Hülfe von Katalysatoren vor sich gehen, und daß diese nur eine Beschleunigung oder eine Verzögerung der Reaktions-

[1]) B. **24**, 51 (1891).
[2]) B. **27**, 300 (1894); B. **37**, 4136 (1904).

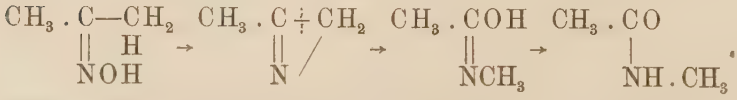
geschwindigkeit hervorrufen. Durch physikalische Methoden, z. B. durch Erwärmen, müßte nun eine solche Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit ebenfalls zu erzielen sein. Aus meinen Beobachtungen scheint jedoch hervorzugehen, daß die Umlagerung der Oxime nicht von selbst vor sich gehen kann[1]) und daß erst die Bildung eines Additionsproduktes einer Säure an das Oxim stattfinden muß. Eine Erklärung über den Verlauf der Reaktion ist durch Beckmanns Ansicht nicht gewonnen. Denn die Annahme einer katalytischen Reaktion schließt selbstverständlich die Existenz von Zwischengliedern nicht aus. Sie mußte aber erwähnt werden, da sie in Widerspruch steht mit meinen Beobachtungen über das Erhitzen von Oximen.

Eine sehr anschauliche Deutung des Vorganges gibt Wallach[2]), der die Umlagerungen der Klassen 2, 3 und 4 eingehend studierte. Da die beiden letzteren für diese Untersuchung nicht in Frage kamen, sei hier nur die Formulierung für die Umlagerung der Klassen 1 und 2 gegeben:

A. für aromatische Ketoxime:



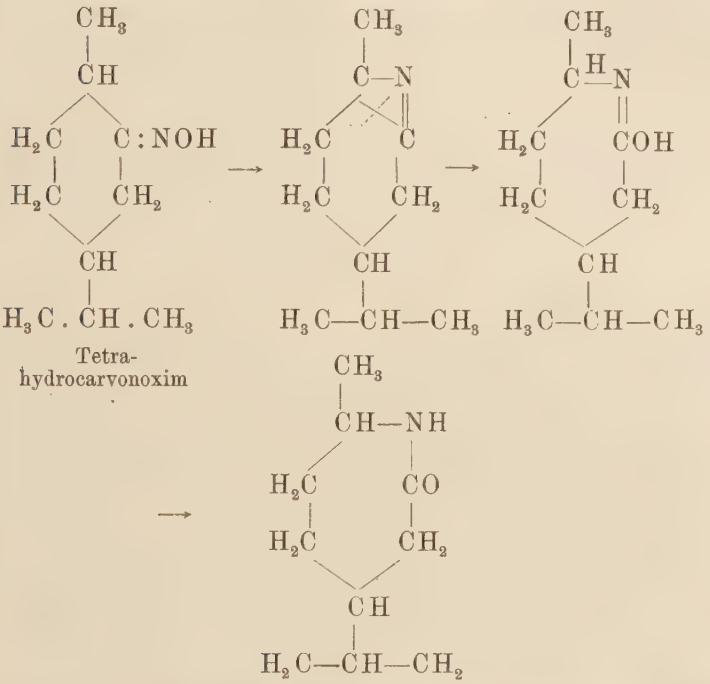
B. für aliphatische Oxime:



[1]) Dagegen scheint die Umlagerung von Oximen der 1-2-Diketone durch Erwärmen zu sprechen. Vergl. darüber jedoch Kap. IV.

[2]) Terp. u. Campher. S. 33.

C. für gesättigte hydroaromatische Oxime:

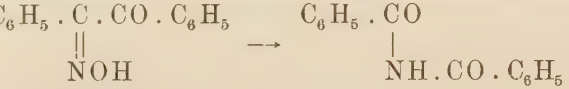


Wallach nimmt also intermediäre Bildung eines 3- bezw. 4gliedrigen Ringes an. Im Falle der aromatischen Ketoxime ist nun, wie das Schema beim Benzophenonoxim zeigt, das Stickstoffatom nach der Umlagerung an ein anderes Kohlenstoffatom des Benzolkerns gebunden als vor der Umlagerung das C-Atom der Carboximidogruppe. Würden nun in dem Benzolkern, der an das Stickstoffatom wandert, Substituenten vorhanden sein, so müßten sie vor und nach der Umlagerung eine andere Stellung zu dem das C- oder N-Atom tragenden Kohlenstoffatom des Ringes einnehmen. Montagne[1]) weist jedoch darauf hin, daß bei substituierten Benzophenonoximen nach und vor der Umlagerung der

[1]) B. **43**, 2014.

Benzolkern mit demselben Kohlenstoffatom gebunden ist. (Als Beispiel s. o. das β-Oxim des p-Methoxybenzophenon.) Die Umlagerung der aromatischen Ketoxime kann also nicht nach dem Schema Wallachs vor sich gehen.

Bei den Monoximen der 1-2-Diketone ist nun kein Wassertoffatom vorhanden, das zur Bildung des Dreirings mit dem Hydroxyl der Oximidogruppe austreten könnte, z. B.

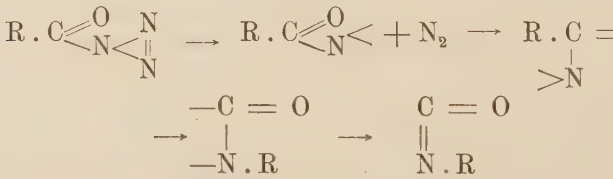


α-Benzilmonoxim

Eine allgemeine Gültigkeit kann daher der Erklärung von Wallach nicht zugeschrieben werden.

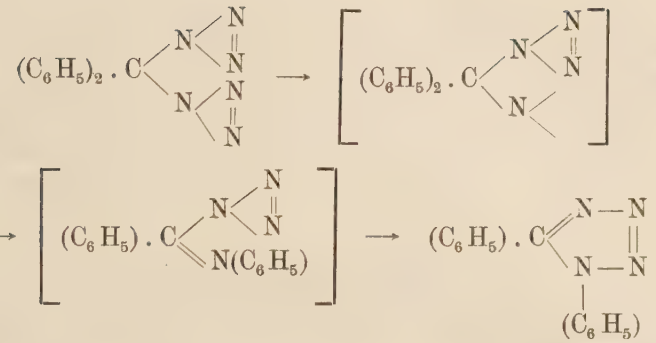
Die Hypothese von Wieland[1]), daß bei der Beckmannschen Umlagerung intermediäre Bildung von Nitriloxyden anzunehmen sei, gründet sich nur auf eine analoge Annahme bei der Hofmannschen Reaktion. Experimentelle Anhaltspunkte sind nicht vorhanden.

Stieglitz und Schroeter kamen unabhängig voneinander zu der Annahme primär entstehenden einwertigen Stickstoffs, dessen Valenzausgleichungsbestreben die Umlagerung herbeiführen soll. Stieglitz[2]) betrachtete die Säureazide und schloß aus deren Umlagerung in Isocyansäurederivate auf einen analogen Verlauf der Hofmannschen und demnach auch der Beckmannschen Umlagerung:



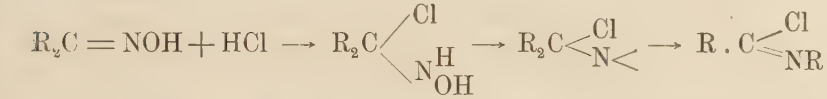
Schroeter beobachtete bei den Diazinen von Ketonen einen der Beckmannschen Umlagerung ähnlichen Vorgang[3]):

[1]) B. **42**, 807 (1909).
[2]) Am. Chem. Journ. **18**, 751 (1896); **29**, 49 (1903).
[3]) B. **42**, 2340 (1909).



N, α-Diphenyltetrazol

Analog sollte dann die Beckmannsche Umlagerung verlaufen:



Auf die Gründe, die die Annahme einwertigen Stickstoffs bei den Reaktionen der Säureazide und Ketondiazine rechtfertigen, kann hier nicht eingegangen werden.

Schließlich mögen hier noch einige Beobachtungen Henrichs[1]) Erwähnung finden. Wurden die syn-Oxime vom Dypnon und Benzalacetophenon in absolut ätherischer Lösung mit Phosphorpentachlorid versetzt, so schied sich zunächst ein weißer Körper ab, der erst bei weiterem Zusatz des Chlorids gelb wurde. Der weiße Körper war nun nichts anderes als das Chlorhydrat des Oxims. Wurde dieses in ätherischer Lösung mit trockenem HCl ausgefällt und der Suspension Phosphorpentachlorid zugesetzt, so schied sich sofort das gelbe Umlagerungsprodukt ab. Die gleichen Verhältnisse wurden beim Benzophenonoxim beobachtet. Die stabilen anti-Formen der genannten Oxime ließen sich nicht glatt umlagern. Daraus folgert Henrich, daß nur die Oxime Beckmannsche Umlagerung zeigen, die Salzsäure addieren, also basische Eigenschaften besitzen.

[1]) B. **44**, 1533 (1911).

Die Beobachtungen Henrichs zeigen, daß die Chlorhydrate der Oxime die ersten Produkte der Einwirkung des Umlagerungsmittels sind. Ich wollte nun versuchen, wie bei meiner ersten Aufgabe, auch hier Zwischenprodukte zu fassen und habe zu diesem Zweck das Verhalten der Chlorhydrate von Oximen bei höheren Temperaturen untersucht.

IV. Nitrilspaltungen von Oximen.

Höhere Temperatur wirkt auf Oxime in verschiedener Weise ein:

Entweder sie destillieren ganz oder zum größten Teil unzersetzt,

oder sie spalten sich in Keton, Stickstoff und Ammoniak, z. B.

$$3\,C_6H_5 . \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} . C_6H_5 \longrightarrow 3\,C_6H_5 . CO . C_6H_5 + N_2 + NH_3$$

oder sie zeigen eine Spaltung in Nitrile und hydroxylhaltige Verbindungen, z. B.

$$C_6H_5 . \underset{\underset{NOH}{\|}}{C} . CH_2 . C_6H_5 \longrightarrow C_5H_5CN + C_6H_5CH_2OH$$

Hier kommt für uns nur die letztere Spaltung in Betracht, die dann vor sich geht, wenn durch die Konstitution des Kohlenstoffgerüstes die CC-Bindung neben der Carboximidogruppe eine geringere Festigkeit aufweist. Das ist besonders der Fall, wenn das neben der Carboximidogruppe stehende Kohlenstoffatom eine Hydroxylgruppe oder auch nur Sauerstoff trägt, also bei den **Oxyketoximen** und den **Ketoketoximen;** bei den letzteren war eine Spaltung beim Erhitzen schon von Beckmann und Köster beim Benzilmonoxim[1]) beobachtet, welches dabei in Benzonitril und Benzoesäure übergeht:

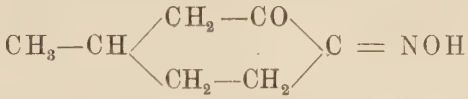
[1]) A. 274, 1.

$$C_6H_5C(=NOH)-CO.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5CN + HOCO.C_6H_5$$

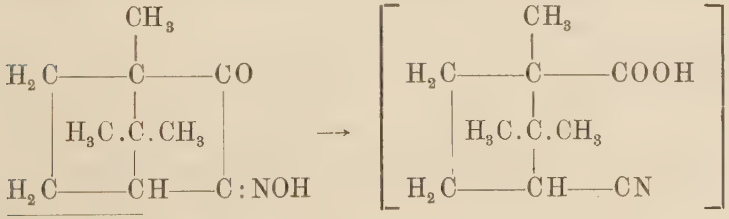
Da anderseits jedoch auch Dibenzoylimid, das man als normales Umlagerungsprodukt erwarten sollte, sich in **Nitril** und **Säure** spaltet,

$$(C_6H_5CO)_2NH \longrightarrow C_6H_5CN + C_6H_5COOH$$

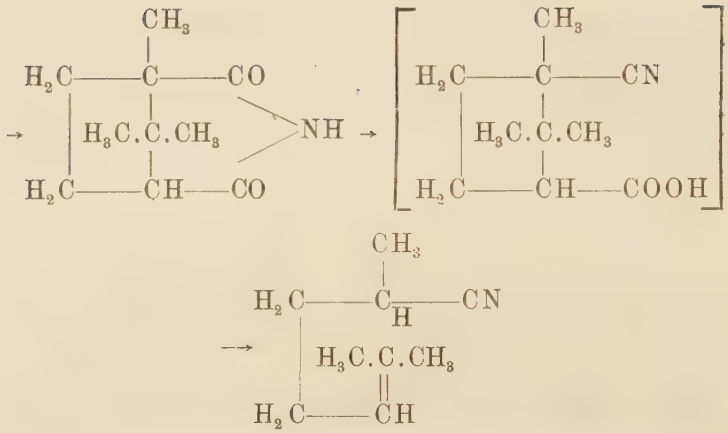
so läßt sich eine Entscheidung darüber nicht treffen, ob die Spaltung oder die Umlagerung der primär verlaufende Prozeß ist. Auch beim Erhitzen von Isonitrosokampfer konnte ich keine Anhaltspunkte für das eine oder andere finden. Dessen Studium wandte ich mich zu, da das einfachste hydroaromatische Isonitrosoketon, das Isonitroso-



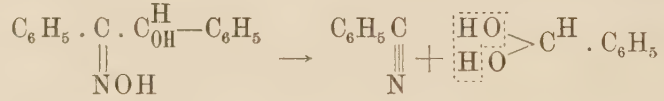
m-methyl-cyklohexanon, beim Erhitzen verharzt. Der Isonitrosokampfer zerfällt beim Erhitzen in Kampfersäureanhydrid, Ammoniak und Dimethylheptylensäurenitril. Das letztere ist von Tiemann[1]) aus der Kampfernitrilsäure, von Bredt[2]) auch aus Kampfersäureimid gemacht; eine Entscheidung, welches von beiden hier primär vorgelegen hat, ist also nicht möglich. Ja, man muß sogar annehmen, daß sich die primär entstanden gedachte Nitrilsäure zuerst über das Imid[3]) in die isomere Säure umgelagert hat, ehe unter CO_2-Abspaltung die Bildung des Nitrils erfolgen konnte:



[1]) B. **33**, 2956.
[2]) A. **328**, 338.
[3]) Bredt, a. a. O.



Anders liegen die Verhältnisse bei den α-Formen der **Oxyketoxime.** Werner und Detscheff haben das Verhalten von Benzoinoxim, Benzfuroinoxim und Furoinoxim gegen Phosphorpentachlorid und gegen Benzolsulfochlorid untersucht und dabei Spaltung in **Nitril** und **Aldehyd** bekommen:



Diese Spaltung tritt auch schon beim Erhitzen ein, wie ich beim α-Benzoinoxim beobachtet habe. Wird dieses auf 240° erwärmt, so tritt heftige Reaktion ein, und es können unter den Reaktionsprodukten Benzonitril und Benzaldehyd nachgewiesen werden.

Bei normaler Umlagerung sollte man Produkte der Konstitution

$$R.CH(OH).NH.CO.R'$$

erwarten. Derartige Körper sind nicht bekannt. Nach Versuchen von Henle[1]) treten nämlich manche Nitrile und

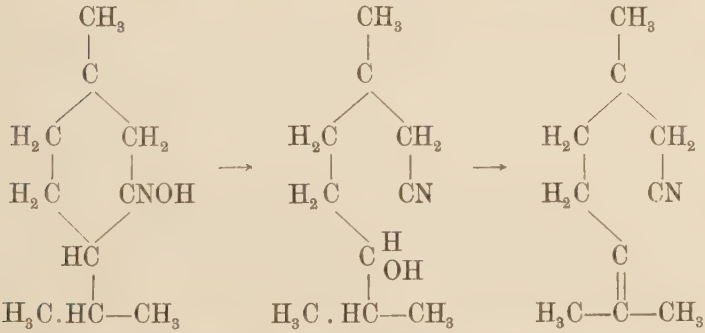
[1]) B. **38**, 1369.

Aldehyde miteinander in Reaktion unter Bildung von Alkylidendiacylamiden:

$$2\,RCN + R'C\overset{H}{\underset{O}{}} + H_2O \;\longrightarrow\; R'CH\!<\!\begin{matrix}NH\,.\,COR\\ NH\,COR\end{matrix}$$

Benzonitril und Benzaldehyd wirken jedoch nicht aufeinander ein. Wenn also aus α-Benzoinoxim usw. Nitril und Aldehyd entsteht, so erklärt sich das Ausbleiben der normalen Umlagerung so, daß die primär entstandenen Spaltungsprodukte nicht weiter unter Bildung eines Säureamids reagieren.

Über eine Spaltung eines einfachen Oxims in ein **Nitril** und einen **Alkohol** sind bisher noch keine Erfahrungen gemacht. Zwar deutet der von Wallach beobachtete Übergang von Menthonoxim [1]) in Menthonitril darauf hin, daß primär ein Oxysäurenitril entstanden ist:



Doch ist die hydroxylhaltige Verbindung niemals gefaßt worden. Da es nun auf keine Weise möglich ist, aus den substituierten Säureamiden Alkohol abzuspalten [2]) und sie in Nitrile überzuführen, so mußte, falls es gelingen sollte, ein Oxim in ein Nitril und einen Alkohol zu spalten, diese Spaltung primär vor sich gegangen sein. Eine derartige Spaltung ist nun tatsächlich nach von mir

[1]) Terp. u. Campher, S. 408.
[2]) S. u. a. A. **184**, 1.

angestellten Versuchen beim Desoxybenzoinoxim möglich, das beim Erhitzen in Benzonitril und Benzylalkohol zerfällt.

Derartige Nitrilspaltungen der Oxime werden von Werner, Piguet und Detscheff[1]) als „Beckmannsche Umlagerung zweiter Art“ bezeichnet im Gegensatz zu der normalen Umlagerung, die sie als „Beckmannsche Umlagerung erster Art“ bezeichnen. Es fragt sich nun, ob eine derartige Unterscheidung Berechtigung hat. Bekanntlich geben Nitrile + Säuren Diacylimide.[2]) Letztere geben jedoch auch wieder Nitrile + Säuren, z. B.

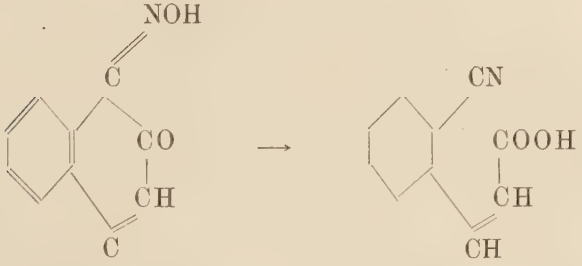
Wenn nun die Ketoketoxime, je nach Versuchsbedingungen, Nitril + Säuren oder Diacylimid[3]) ergeben haben, so glaube ich, daß es sich dabei nicht um zwei verschiedene Prozesse handelt, wie Werner durch seine Bezeichnung andeutet. Es scheint mir hingegen viel wahrscheinlicher zu sein, daß es sich hier um ein und denselben Prozeß handelt, der nur in verschiedenen Stadien abgebrochen ist. Dabei bleibt die Frage offen, ob primär die Umlagerung oder die Spaltung erfolgt.

Bei den einfachen Ketoximen ist mit sauren Agenzien Umlagerung und Nitrilspaltung, beim Erhitzen jedoch in zwei Fällen (Menthonoxim und Desoxybenzoinoxim) Spaltung, eine Umlagerung nie beobachtet. Wie schon erwähnt, spalten die Umlagerungsprodukte keinen Alkohol ab. Ich glaube daher, daß primär stets eine Spaltung stattfindet und daß sich die Spaltungsprodukte in saurer

[1]) B. **38**, 69.
[2]) Vgl. darüber die Zusammenstellung von Dubsky, Ch. Z. **1912**, 677.
[3]) Beckmann, A. **274**, 1.

Lösung wieder addieren, wie dies bei den Nitrilen und Alkoholen tatsächlich unter Bildung der Iminoäther möglich ist. Da sich nun Iminoäther in substituierte Säureamide umlagern können, ist damit vielleicht ein Schlüssel für die Deutung der Beckmannschen Umlagerung gegeben.

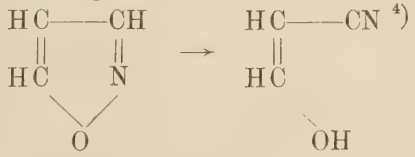
Bevor wir daran gehen, ein anschauliches Schema für den Verlauf der Reaktion aufzustellen, müssen noch einige Nitrilspaltungen erwähnt werden. Alle Ketoketoxime wurden, wenigstens in ihrer α-Form, von Werner und Piguet[1]) mit Benzolsulfochlorid in Nitril + Säuren gespalten, so z. B. die Monoxime von o-Chinonen:



Nitroso-β-Naphtol — o-Cyanzimmtsäure

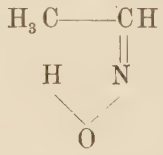
Diels und Stern fanden, daß die Benzoylverbindung des ziemlich beständigen Diacethylmonoxims[2]) durch verdünnte Alkalien in Acetonitril und Essigsäure zerlegt wird. Schroeter spaltete das Pivalophenonoxim mit Phosphorpentachlorid in Benzonitril und Tertiärbutylchlorid.[3])

Mit diesen Spaltungen läßt sich bis zu einem gewissen Grade die Aufspaltung von Isoxazolen und Furazanen mit Natriumäthylat vergleichen:



[1]) B. **37**, 4295 (1904).
[2]) B. **40**, 1629 (1907).
[3]) B. **44**, 1201 (1911).
[4]) Claisen, B. **36**, 3666 (1903); B. **42**, 59 (1909).

Auch hier liegt, wie in den Oximen, die Struktur $C^{(1)}N^{(2)}O^{(3)}$ vor; ein Unterschied ist nur insofern vorhanden, als das Sauerstoffatom vor und nach der Reaktion an dasselbe C-Atom gebunden ist. Denken wir uns an Stelle dieses C-Atomes Wasserstoff, so haben wir ein Aldoxim vor uns:



Die Analogie zwischen der Aufspaltung der Isoxazole und der Oxime tritt dadurch deutlich hervor.

V. Schema für den Vorgang der Umlagerung.

Die im Kap. III besprochenen Hypothesen über den Verlauf der Beckmannschen Umlagerung haben, abgesehen von dem Schema von Hoogewerff und van Dorp und der Ansicht Beckmanns das gemeinsam, daß sie die Umlagerung zurückführen auf eine primäre Spaltung und Wiedervereinigung der Spaltungsprodukte in anderer Richtung. Eine solche Betrachtungsweise hat man auch mit Erfolg für die Deutung anderer Umlagerungen herangezogen, z. B. für den Übergang von n-Propylbromid in i-Propylbromid:

$$C_6H_3 . CH_2 . CH_2Br \longrightarrow CH_3CH = CH_2 + HBr$$
$$\longrightarrow CH_3CHBr . CH_3$$ [1])

Nun ist bei den Oximen, wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben ist, verschiedentlich eine Spaltung in ein Nitril und einen hydroxylhaltigen Körper (bezw. bei den hydroaromatischen Ketoximen in ein ungesättigtes Nitril) beobachtet. Es fragt sich nun, ob sich diese Aufspaltung der Oxime nicht für eine Deutung der Umlagerung verwerten läßt, so daß also die primär entstehenden

[1]) Aronstein, B. **14**, 607 (1881).

Spaltungsprodukte Zwischenprodukte einer Beckmannschen Umlagerung wären.[1])

Daß die freien Oxime der Umlagerung nicht fähig sind, habe ich schon erwähnt. Henrich[2]) beobachtete, daß die Chlorhydrate mit geringen Mengen Phosphorpentachlorid sich sofort umlagern. Auwers und Meyenburg[3]) erhielten Umlagerungen des o-Amidobenzophenonoxims beim Erhitzen mit Salzsäure auf 130—140°. Das Oxim für sich, mit Alkohol auf die gleiche Temperatur erhitzt, lieferte keine Base. Die Bildung derselben trat jedoch ein, sobald der alkoholischen Lösung zwei Tropfen konzentrierter Salzsäure zugesetzt wurden. Ich habe dies weiter verfolgt und die Chlorhydrate vom Acetonoxim und Acetophenonoxim auf höhere Temperatur erhitzt. Dabei lagern sich beide Oxime um. Die Notwendigkeit saurer Agentien scheint mir damit bewiesen zu sein.[4]) Berücksichtigt man nun noch, daß Alkohole sich an Nitrile unter dem Einfluß von Salzsäure zu salzsauren Imidoäthern anlagern, und daß sich Imidoäther in Säureamide umlagern können, so schlage ich folgendes Schema für den Mechanismus der Umlagerung vor:

1. $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C = NOH \quad \longrightarrow \quad \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C = N\begin{matrix} Cl\,H \\ O\,H \end{matrix}$

(Bildung des Chlorhydrats)

[1]) Anknüpfend an eine Beobachtung Beckmanns (A. **296**, 279). daß sich das Einwirkungsprodukt von PCl_5 auf Benzilmonoxim leicht in Benzonitril und Benzoylchlorid spalten läßt, äußern schon Diels und Stern (B. **40**, 1629) die Vermutung, daß vielleicht primär eine Spaltung in Benzonitril und Benzoylchlorid erfolgt sei und daß sich diese Spaltungsprodukte wieder addiert hätten. Tatsächlich können sich diese Produkte in der angegebenen Weise vereinigen unter dem Einfluß von $AlCl_3$ (Krafft, B. **23**, 2389).

[2]) B. **44**, 1533 (1911).

[3]) B. **24**, 2370 (1891).

[4]) Diese Tatsache ließ mich vermuten, daß auch Nitrile und Alkohole sich nur bei Gegenwart saurer Agentien vereinigen. Ich habe deshalb Acetonitril, Benzonitril und Benzylcyanid mit verschiedenen wasserfreien Alkoholen im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, zuletzt bis auf 250°. Die Ausgangspunkte konnten stets unverändert wieder gewonnen werden. (Wegen der Ergebnislosigkeit sind diese Versuche im experimentellen Teil nicht weiter erwähnt.)

2. $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C = \begin{matrix} ClH \\ NOH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C\!-\!\begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix}\!\!>\!N\!-\!H$

(Partielle Hydrolyse)

3. $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C\!-\!\begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix}\!\!>\!N\!-\!H \rightarrow RCN + RCl + H_2O$

(Spaltung)

4. $RCl + HOH \rightarrow ROH + HCl$ [1])

5. $R.CN + HCl \rightarrow RC\!<\!\begin{matrix} Cl \\ NH \end{matrix}$

6. $R.C\!<\!\begin{matrix} Cl \\ NH \end{matrix} + HOR \rightarrow RC\!<\!\begin{matrix} OR \\ NH \end{matrix}.HCl$

(Addition des Alkohols an das Nitril zum salzsauren Iminoäther)

7. $R.C\!<\!\begin{matrix} OR \\ NH \end{matrix}.HCl \rightarrow RC\!<\!\begin{matrix} OH \\ NH \end{matrix} + RCl$

8. $RC\!<\!\begin{matrix} OH \\ NH \end{matrix} + RCl \rightarrow R.C\!<\!\begin{matrix} OH \\ NR \end{matrix} + HCl$

(Umlagerung des Iminoäthers)

Eine Addition von Salzsäure an die doppelte Bindung nehmen auch Stieglitz und Schroeter an. Sie würde nach der Regel vor sich gehen, nach der bei der Addition von Elektrolyten (einer Hydrolyse im weiteren Sinne) an Stickstoffkohlenstoffbindungen der negative Bestandteil an Kohlenstoff, der positive an den Stickstoff geht, z. B. bei der Hydrolyse von Oximen, Iminen usw.

$$R_2C = NOH + 2HOH \rightarrow R_2C\!<\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + H_2NOH$$

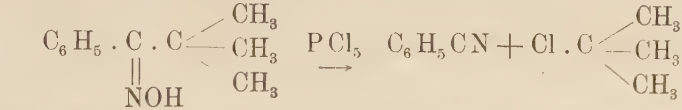
und der Addition von Blausäure an Aldoxime ganz analog sein:

---

[1]) Halogenalkyle oder Halogenaryle können nicht an Nitrile addiert werden. Die angestellten Versuche (Erhitzen von Nitrilen mit Chloräthyl, Benzylchlorid, Chlorbenzol) verliefen resultatlos.

Die Abspaltung von Chloralkyl steht nicht vereinzelt da. Die Amidchloride der substituierten Benzamide spalten Chloralkyl ab und geben Benzonitril[1]):

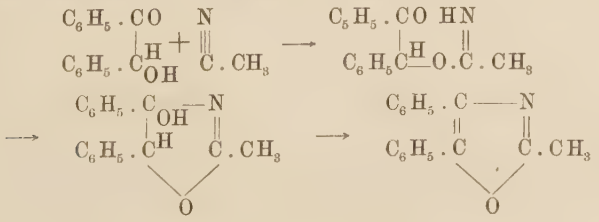
Ferner spalten unter geeigneten Bedingungen auch die salzsauren Imidoäther Chloralkyl ab (vergl. Phase 7). Das Pivalophenonoxim lagert sich mit Phosphorpentachlorid nicht um, sondern spaltet sich in Benzonitril und Tertiärbutylchlorid:



offenbar, weil sich das Chlorid oder der entsprechende Alkohol nur schwer wieder an das Nitril addieren. — Die Phasen 4 bis 6 sollen nur anschaulich darstellen, in welcher Weise man sich die Bildung der Imidoäther aus Nitrilen und Alkoholen vorstellen kann.[2]) Die beiden Phasen 7 und 8 könnten vielleicht auch in einer einzigen verlaufen,

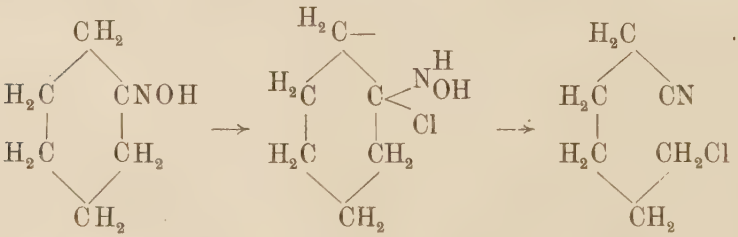
[1]) J. v. Braun, Wallach-Festschrift S. 329.

[2]) Soc. **63**, 463. Auf eine der Bildung der Iminoäther analoge Reaktion kann auch die Synthese der Oxazole aus Nitrilen und Benzoin zurückgeführt werden, die ebenfalls nur bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoff vor sich geht. Man nimmt dabei an, daß das Nitril zuerst zum Amid verseift wird, doch ist diese Annahme unnötig, wie das folgende Schema zeigt:

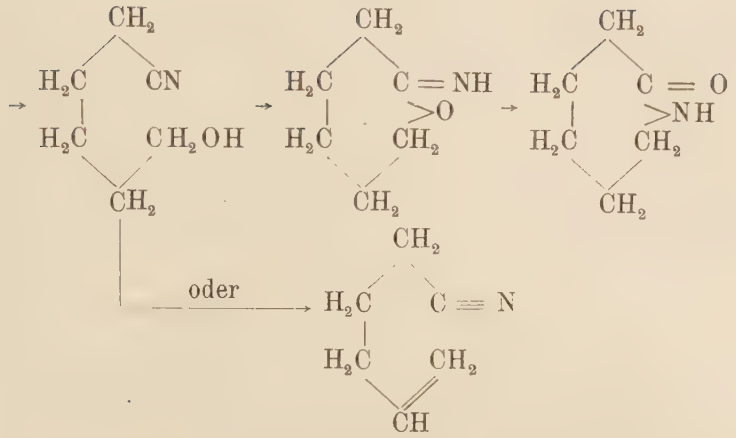


wenn man sich die Substitution des Wasserstoffs an Stickstoff und die Abspaltung von Chloralkyl gleichzeitig verlaufend denkt.[1])

Wie steht es nun mit den Spaltungen der hydroaromatischen Oxime? Es lassen sich nicht nur die Oxime mit Phosphorpentachlorid spalten, sondern auch ihre Umlagerungsprodukte, die Isoxime. Der letztere Prozeß verläuft jedoch sehr viel schwerer als der erste. Die Nitrilspaltung des Oxims verläuft immer dann, wenn das Oxisäurenitril, das man erwarten sollte, leicht Wasser abgibt und in ein ungesättigtes Nitril übergeht. Die Spaltung des Kampferoxims und des Fenchonoxims geht außerordentlich leicht, schon mit verdünnter Salzsäure, vor sich. Anderseits ist es schwer, aus den Nitrilen nun die Isoxime zu erhalten. Die Nitrile müssen erst in alkalischer Lösung verseift werden und die entstehenden ungesättigten Säureamide geben dann erst in saurer Lösung Isoxime. Es scheint mir deshalb wenig wahrscheinlich, daß das Phosphorpentoxyd zunächst Umlagerung und dann Spaltung hervorruft, sondern ich möchte annehmen, daß auch bei den hydroaromatischen Oximen ein dem Obigen analoger Reaktionsverlauf vorliegt, besonders da Menthonoxim sich beim Erwärmen allein schon spaltet, eine Umlagerung beim Erwärmen jedoch als ausgeschlossen gelten kann. Der Verlauf würde dann etwa der folgende sein:



[1]) Literaturzusammenstellung: Henrich, Neuere theoret. Anschauungen der org. Chemie (Braunschweig 1908), S. 224 f.



Ein nicht zu unterschätzender Einwand gegen die Annahme einer Abspaltung eines Chlorids aus dem Additionsprodukt von Salzsäure an das Oxim ist der, daß es J. v. Braun[1]) nicht gelungen ist, aus Körpern der Konstitution

$$R.C(=N.C_6H_5)Cl$$

oder $RCCl_2N(C_6H_5)_2$

Chlorbenzol abzuspalten. Nun lagern sich jedoch auch die aromatischen Oxime um:

$$C_6H_5.C(=NOH).C_6H_5 \rightarrow C_6H_5.CO.NHC_6H_5$$

und gemischt-aliphatisch-aromatische stets so, daß das aromatische Radikal wandert:

$$CH_3.C(=NOH).C_6H_5 \rightarrow CH_3.CO.NH.C_6H_5$$

Man muß also hier nach dem oben gegebenen Schema primär eine Spaltung in Nitril und Chlorbenzol annehmen.

[1]) a. a. O.

Nun ist bei den v. Braunschen Versuchen der aromatische Rest an Stickstoff gebunden, in unserem Falle jedoch an Kohlenstoff. Die Verhältnisse sind also nicht ohne weiteres vergleichbar. Man könnte vielleicht annehmen, daß die Kohlenstoffbindung neben dem Kohlenstoffatom der Carboximidogruppe an sich schon keine allzufeste ist. Wird das C-Atom der Carboximidogruppe nun noch mit Chlor beladen,

$$>C = NOH \rightarrow >C(Cl)-N\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}$$

so könnte eine weitere Lockerung dieser Bindung eintreten und die Abspaltung erleichtert werden.

Ein anderer Einwand gegen mein Schema der Umlagerung könnte auf Grund der Stieglitz-Schroeterschen Anschauungen erhoben werden, indem man darauf hinweist, daß das von ihnen angenommene Nitridchlorid (mit einwertigem N) ebensogut in Nitril und Chlorid zerfallen kann, wie es sich umlagert:

$$R_2 . C(Cl)-N< \rightarrow R . C(Cl)=NR \rightarrow RCl + RCN$$

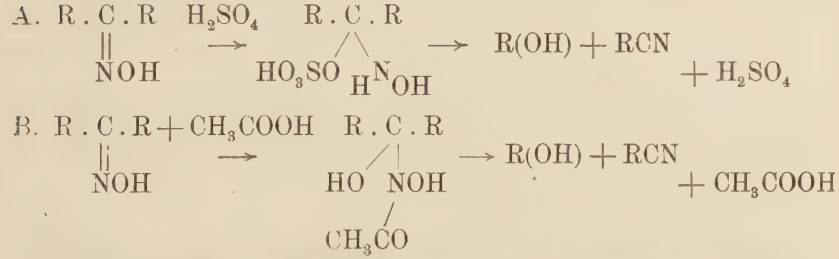
so daß also die Spaltung und die Umlagerung zwei verschiedene Prozesse sein würden und die Bezeichnung Werners berechtigt wäre. Dem ist jedoch entgegenzuhalten, daß die Spaltung auch bei den freien Oximen erfolgt, bei denen einwertiger Stickstoff nicht entstehen kann.

Die meisten Autoren nehmen als erstes Produkt bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid Entstehung eines Chlorimids an:

$$C_6H_5 . C(=NCl) . C_6H_5$$

Nun konnte jedoch Stieglitz[1]) zeigen, daß diese Körper der Beckmannschen Umlagerung nicht fähig sind. Auch das zwingt zur Annahme der Chlorhydrate bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

Diese Betrachtungen erstrecken sich nur auf die Umlagerungen mit Phosphorpentachlorid. Es fragt sich nun, ob sich das Schema ohne weiteres auf die Wirkungsweise der übrigen umlagernden Agentien übertragen läßt. Es kommen da vor allem in Betracht Acetylchlorid, Essigsäure + Essigsäureanhydrid + HCl (Beckmanns Gemisch), Essigsäure, Eisessig + Schwefelsäure (Wallachs Gemisch), konzentrierte Schwefelsäure, Benzolsulfochlorid und andere Säurechloride. Daß die Säurechloride und Beckmanns Gemisch in derselben Weise wirken wie Phosphorpentachlorid, scheint mir klar zu sein. Auch bei der Umlagerung mit Essigsäure und Schwefelsäure können wir die Bildung von Additionsprodukten als primären Prozeß annehmen:



Diese letztere Anschauung findet eine Stütze in dem Zerfall der Benzoylverbindung des Diacetylmonoxims in Essigsäure, Acetonitril und Benzoesäure.

VI. Über die Selbstzersetzung der Oxime.

Bei meinen Versuchen über das Verhalten der Oxime wurden interessante Beobachtungen über ihre Beständigkeit gemacht. Während sich die aliphatischen und hydro-

[1]) B. **43**, 782.

aromatischen Oxime zum großen Teil, wie schon bekannt, unzersetzt destillieren lassen, zersetzen sich die aromatischen Oxime mit explosionsartiger Heftigkeit. Die Versuche mußten deshalb mit großer Vorsicht im mit weitem Steigrohr versehenen Kolben ausgeführt werden, da sonst der Kolben zerschmettert wurde. Die Zersetzung ging entweder so vor sich, daß, wie beim Benzophenonoxim, Keton, Stickstoff und Ammoniak entstand, oder es trat Nitrilspaltung ein. Doch verläuft im letzteren Falle auch die erste Spaltung nebenher, wie aus dem bei allen Reaktionen auftretenden Ammoniak geschlossen werden konnte. Die gemischt aliphatisch aromatischen Oxime konnten bei vermindertem Druck unzersetzt destilliert werden, Benzophenonoxim dagegen nur im absoluten Vakuum.

Acetonoxim.

Das Oxim wurde erst durch sechsstündiges Erhitzen auf 210° im zugeschmolzenen Rohr vollständig zersetzt. Neben viel Ammoniak entstand ein Gemisch verschiedener Basen, aus dem eine bestimmte Verbindung nicht isoliert werden konnte. Da außerdem ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas entsteht (Methan), so ist anzunehmen, daß sich das Oxim zunächst in Aceton, Ammoniak und Stickstoff spaltet (s. Benzophenonoxim) und daß dann Aceton und Ammoniak in der von Riehm beschriebenen Weise[1]) unter Abspaltung von CH_4 miteinander reagieren. Hierbei erhielt Riehm Basen der Pyridinreihe. Auf einen ähnlichen Verlauf der Kondensation des Acetoxims ließ der pyridinartige Geruch des Reaktionsproduktes schließen.

Benzophenonoxim.

Die auch bei den übrigen Oximen, wenn auch in geringem Maße vorhandene Neigung, in Keton, Stickstoff

[1]) A. 238, 17.

und Ammoniak zu zerfallen, zeigt sich beim Benzophenonoxim ganz ausgeprägt. Beim Erhitzen zerfällt es fast quantitativ in Benzophenon, Stickstoff und Ammoniak,[1]) nach der Gleichung:

$$3\,(C_6H_5)_2C = NOH = 3\,(C_6H_5)_2CO + NH_3 + N_2.$$

Die Reaktion verläuft also genau so wie beim Hydroxylamin

$$3\,H_2NOH = 3\,H_2O + NH_3 + N_2.$$

Die Reaktion wurde quantitativ verfolgt durch Messung des entweichenden Stickstoffs und Wägung des erhaltenen Benzophenons. Die Zersetzung trat bei ca. 170° ein.

Eine andere Zersetzung des Benzophenonoxims durch das Sonnenlicht war schon länger bekannt. Hollemann[2]) hatte Benzophenon und Geruch nach Salpetersäure beobachtet. Konowalow und Müller[3]) fanden dabei auch o-Nitrotoluol, Toluol, Benzol und dessen Nitrierungsprodukte. — Hierbei handelt es sich nicht um eine Selbstzersetzung des Oxims, vielmehr um eine Oxydation durch den Luftsauerstoff. Blieb das Oxim in einer Sauerstoffatmosphäre stehen, so verflüssigte es sich nach wenigen Tagen, indem es den Sauerstoff vollständig absorbierte. Unter den Zersetzungsprodukten befanden sich im wesentlichen Benzophenon und Salpetersäure.

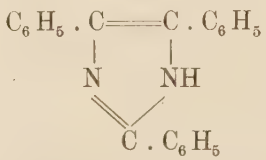
Acetophenonoxim.

Das Oxim wurde im Kolben mit Steigrohr im CO_2-Strom mehrere Stunden zum Sieden erhitzt. Als Reaktionsprodukte wurden Ammoniak, Benzoesäure und Acetophenon erhalten. Wurde das Erhitzen im Rohr vorgenommen, so entwich ein brennbares Gas. Bei 20 mm Druck konnte das Oxim ohne Zersetzung destilliert werden.

[1]) Diese Zersetzung fand auch Angeli (C. **1912**, **I**, 914); meine Versuche wurden jedoch schon im Sommer-Semester 1911 ausgeführt.
[2]) C. **1895**, **I**, 841.
[3]) C. **1906**, **I**, 762.

Desoxybenzoinoxim.

Bei 270° zersetzte sich das Oxim vollständig. Außer NH_3 und Stickstoff wurden dabei, wie schon erwähnt, Benzonitril, Benzylalkohol und Lophin



erhalten. Bei der Destillation ging das Oxim bei 10 mm in einer CO_2-Atmosphäre ohne Zersetzung über.

Benzoinoxim.

Die Zersetzungstemperatur lag hier etwas niedriger als beim Desoxybenzoinoxim (bei 240—250°). Erhalten wurde Benzonitril, Benzaldehyd und Lophin. Außerdem wenig Ammoniak.

Isonitrosomethylhexanon.

Das Oxim sublimierte im absoluten Vakuum unter geringer Braunfärbung. Wurde das Oxim bei gewöhnlichem Druck erhitzt, so trat gleich nach dem Schmelzen heftige Reaktion ein und die Masse verharzte vollständig.

Isonitrosokampfer.

Die Zersetzung trat bei ca. 240° ein. Über die entstehenden Produkte siehe Kap. IV.

Hexanonoxim.

Selbst bei andauerndem Kochen wurde schließlich unverändertes Oxim zurückgewonnen. Dabei entstanden harzige Produkte. Bei 5 mm sublimierte das Oxim unzersetzt.

Bei der Erhitzung der salzsauren Oxime wurde Beckmannsche Umlagerung beobachtet. Die Säureamide wurden durch ihre Spaltungsprodukte nachgewiesen. So wurde beim Acetoxim Essigsäure und Methylamin, beim Acetophenonoxim Essigsäure und Anilin gefunden. — Beim salzsauren Hexanonoxim verkohlte die Masse vollständig.

VII. Zusammenfassung.

I. Ketoxime, die bei Gegenwart von Säuren oder (bei Einwirkung auf diese Oxime) säurenbildenden Reagentien die Beckmannsche Umlagerung zu Säureamiden zeigen, weisen diese Erscheinung bei Einwirkung von Wärme unter Ausschluß jener Stoffe nicht auf.

II. Der Wärme gegenüber zeigen solche Oxime folgendes Verhalten:

1. Sie destillieren unzersetzt.
2. Sie zeigen Spaltung in Ketone, Stickstoff und Ammoniak.
3. Sie zerfallen in Nitrile einerseits und Alkohole oder Aldehyde oder Säuren anderseits.

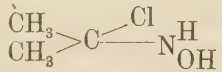
Im Falle 3 spricht gegen eine vorherige Umlagerung in Säureamide vor allem der Umstand, daß alkylierte Säureamide z. B.

$$C_6H_5CO.N\overset{H}{\diagdown}CH_3$$

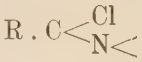
keine Spaltung in $C_6H_5CN + CH_3OH$ zeigen und zweitens der, daß Oxyketoxime, die die Spaltung in Nitrile und Aldehyd zeigen, auch bei Gegenwart von Säuren keine Säureamidumlagerung geben.

III. Inbezug auf die Wirkungsweise der Säuren, z. B. der Salzsäure, bei der Beckmannschen Umlagerung wird neben den Anschauungen von Stieglitz und Schroeter

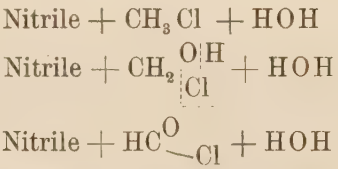
von mir die Anschauung zu vertreten gesucht, daß die Chloralkylhydroxylamine



nicht in Chloridnitride



und Wasser, sondern in



zerfallen und aus diesen Zerfallprodukten die Säureamide aufgebaut werden nach dem auf Seite 25 gegebenen Schema. Aus dem Verhalten der einfachen Ketoxime und der Oxyketoxime kann geschlossen werden, daß auch die Ketoketoxime sich zunächst spalten und aus den Spaltungsprodukten die Diacylimide entstehen.

Praktischer Teil.

Acetoxim.

1. Das von Kahlbaum bezogene Oxim vom Fp. 59° und Kp. 134,8° wurde im zugeschmolzenen Rohr 3 Stunden auf 140° erwärmt; das braungefärbte Produkt hatte den Fp. 60°, war also unverändertes Oxim.

2. Es wurde 6 Stunden auf 160° erwärmt. Produkt: eine dunkelbraune Kristallmasse vom Fp. 58°. Geruch nach Ammoniak.

3. 6 Stunden auf 180°: Feuchte braunschwarze nach Pyridin riechende Masse vom Fp. 49°, auf Ton getrocknet 54°. Die Kristalle sublimierten, waren also Acetoxim.

4. a) 25 g 6 Stunden auf 200—210° erhitzt. Beim Öffnen der Bombe entströmte ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas (Methan). Das Reaktionsprodukt war ein braunes Öl. Um die entstandenen Basen zu binden, wurde das gesamte Produkt in wässriger Oxalsäure gelöst. In diese Lösung wurde Wasserdampf eingeleitet und der Rückstand der Destillation eingedampft. Es schieden sich helle Kristalle aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren konstant bei 129° schmolzen, und rein weiß waren. Mit saurem oxalsaurem Ammoniak gemischt, zeigten sie denselben Schmelzpunkt, waren also saures oxalsaures Ammoniak. Aus der Mutterlauge wurde noch eine Fraktion saures oxalsaures Ammoniak erhalten, der Rest kristallisierte nicht mehr.

b) 6 Stunden auf 200—210°. Der Inhalt des Rohres wurde mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf

destilliert. Das Destillat, unter Salzsäure aufgefangen, wurde mit Natronlauge stark alkalisch gemacht, nochmals mit Wasserdampf destilliert und unter Salzsäure aufgefangen, und zur Entfernung neutraler Körper ausgeäthert. Das Destillat wurde dann zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol gewaschen. Die alkoholische Lösung gab mit Platinchlorid gelben Niederschlag, aus dem jedoch durch Umkristallisieren das Platindoppelsalz des Methylamins nicht erhalten werden konnte. Es lag scheinbar ein kompliziertes Basengemisch vor.

c) Es wurde schließlich noch versucht, die Reaktionsprodukte durch Destillieren zu trennen. In dem Gemisch konnte jedoch nur unverändertes Acetoxim mit Sicherheit nachgewiesen werden. Die einzelnen Fraktionen reagierten sehr stark alkalisch bis auf eine, die mit Semicarbazid kein Semicarbazon lieferte, also wohl kein Keton war.

Benzophenonoxim.

Das Oxim wurde aus käuflichem Benzophenon durch sechsstündiges Kochen mit einer methylalkoholischen Lösung von 2 Mol Hydroxylamin dargestellt. Letztere Lösung wurde durch Auflösen von einem Teil Natrium in Methylalkohol, Hinzufügen einer methylalkoholischen Lösung von $\overline{3}$ Teilen Hydroxylaminchlorhydrat und Abfiltrieren des Natriumchlorids gewonnen. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol lag der Fp. bei 143°.

20 g Oxim wurden im Kolben mit Steigrohr, das oben umgebogen war, und unter Kaliumkarbonatlösung endete, im CO_2-Strom erhitzt. Bei 170° Außentemperatur (Ölbad) begann eine heftige Reaktion. Im Steigrohr setzten sich weiße Kristalle ab, die sich an der Luft verflüchtigten, mit Bariumchlorid weißen Niederschlag ergaben und mit Salzsäure aufbrausten. Also lag Ammoniumkarbonat vor. Die Flüssigkeit der Vorlage gab mit Diphenylamin und

Schwefelsäure Blaufärbung, enthielt also in geringer Menge Salpetersäure.

Das im Kolben verbliebene gelbe Öl wurde mit Benzophenon geimpft. Nach längerem Stehen erstarrte ein Teil. Die Kristalle wurden abfiltriert, auf Ton abgepreßt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Fp. 46—47°. Mit reinem Benzophenon gemischt bei 46° (Fp. des Benzophenons 48°). Die Kristalle waren also Benzophenon. — Ein Teil des Filtrats wurde zunächst mit Eisenchlorid auf Phenol geprüft. Ein anderer Teil wurde mit Kalilauge gekocht und mit Chlorkalk auf Anilin geprüft. Beide Reaktionen blieben aus. Eine Umlagerung konnte also nicht stattgefunden haben. Der Rest des Filtrats wurde wieder mit Benzophenon geimpft, wobei alles erstarrte bis auf geringe Reste eines Öls, das nicht näher untersucht werden konnte. Die Kristalle wurden in derselben Weise wie oben als Benzophenon identifiziert. Da die Masse vor dem Abfiltrieren stark nach Ammoniak roch, so wurde zur Prüfung, ob es sich um größere Mengen handele, mit Wasser gewaschen und dieses mit Eisenchlorid versetzt. Es fiel kein Niederschlag aus. Aus dem angewandten Oxim (20 g) konnten 15 g Benzophenon wieder erhalten werden, also mit Berücksichtigung der Verluste beim Umkristallisieren, Abfiltrieren usw. fast die theoretische Menge (18 g). — Die Reaktion wurde mit absolut trockner Substanz (im Exsiccator getrocknet) in einer Atmosphäre von trocknem CO_2 ausgeführt. Da nun der im Molekül enthaltene Sauerstoff vollständig im Benzophenon wieder gewonnen war, mußte das entweichende Gas molekularen Stickstoff enthalten. Der Versuch wurde deshalb mit ca. 1 g des Oxim wiederholt und das entweichende Gas über Kalilauge aufgefangen. Es brachte einen glimmenden Spahn sofort zum Erlöschen und brannte nicht. Es war also tatsächlich Stickstoff. Die mit größeren Mengen des Oxims so stürmisch verlaufene Reaktion ging hier vollkommen ruhig vor sich.

Es wurde deshalb zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs eine geringe Menge des Oxims im mit Bimssteinstücken gefüllten Verbrennungsrohr in CO_2-Atmosphäre gelinde erhitzt und das entweichende Gas im Azotometer über Kalilauge aufgefangen und gemessen.

0,206 g Oxim lieferten bei 21° und 752 mm Druck 8,6 ccm Stickstoff

gefunden 4,73 % N_2
7,15 % im Benzophenonoxim enthalten.

Es waren also entwichen

$$\frac{473}{7,15} = 66,1\ \%$$

des gesamten im Benzophenonoxim enthaltenen Stickstoffs als N_2, womit der Gleichung:

$$3\,(C_6H_5)_2\,C:NOH = 3\,(C_6H_5):CO + N_2 + NH_3$$

genügt ist.

Das Benzophenonoxim konnte auch im festverschlossenen Gefäß nicht lange aufbewahrt werden, da es sich bald braun färbte. Um zu erproben, ob es sich dabei um eine Selbstzersetzung handelt, wie Konowalow und Müller[1]) meinen oder ob der Sauerstoff der Luft oxydierend wirkt, wurden je 5 g des Oxims feucht und trocken in einer Sauerstoffatmosphäre aufbewahrt. Nach einigen Tagen war aller Sauerstoff absorbiert und wurde durch frischen ersetzt. Die trockne Probe war nach 4 Tagen, die feuchte nach 6 Tagen flüssig. Das trocken zersetzte Oxim wurde mit Wasser gewaschen und das Waschwasser auf Salpetersäure geprüft, mit Ferrosulfat und Schwefelsäure entstand ein intensiv brauner Ring. Das Reaktionsprodukt wurde mit Alkali versetzt und mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat ausgeäthert und getrocknet. Bei der Destillation ging alles bei 290° über, und erstarrte in der Vorlage.

[1]) C. **1906**, **I**, 762.

Fp. 48°. Es war also Benzophenon. Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde angesäuert. Es fielen weiße Flocken aus, vom Fp. 119°, also Benzoesäure; die in feuchtem Zustand mit Sauerstoff behandelte Probe verhielt sich genau so. Wie bei anderen Reaktionen scheint auch hier die Schnelligkeit der Zersetzung von der Reinheit des Oxims abhängig zu sein. Wurde das zu obigen Versuchen benutzte Oxim nochmals umkristallisiert, so wurde es auch bei wochenlangem Stehen im Sonnenlicht und in Sauerstoffatmosphäre nicht flüssig. Es färbte sich nur braun.

Acetophenonoxim.

Das Oxim wurde hergestellt durch anderthalbstündiges Kochen einer methylalkoholischen Lösung von 1 Mol Acetophenon und 1½ Mol Hydroxylamin. Der Methylalkohol wurde verdampft und das Oxim aus Wasser umkristallisiert. Fp. 58—59°.

Destillationsversuche:

Bei 20 mm und 119°: Fp. des Destillats 58°, also unzersetzt.

Bei 35—38 mm und 130°: Fp. des Destillats 56°.

20 g des Oxims wurden im Kolben mit Steigrohr einige Stunden im CO_2-Strom erhitzt. Es sublimierte ein weißer Körper, der in Alkohol wenig, in Wasser leicht löslich war, und stark ammoniakalisch roch. Mit $BaCl_2$ gab er einen Niederschlag, der mit HCl stark aufbrauste. Da die Kristalle sich an der Luft verflüchtigten, bestanden sie also aus Ammoniumkarbonat.

Der Kolbenrückstand wurde alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand wurde angesäuert und ausgeäthert, der Äther verdunstet und die Kristalle mehrfach aus Wasser umkristallisiert, Fp. 121°; mit Benzoesäure gemischt, trat keine Erniedrigung des Schmelzpunkts ein. — Das Destillat wurde ausgeäthert

übergehende feste Körper war in geringer Menge vorhanden, und konnte deshalb nicht näher untersucht werden, schien jedoch aus Desoxybenzoin zu bestehen.

Der in Äther unlösliche harzige Kolbenrückstand wurde in der Meinung, daß es sich um Kyaphenin handle, in heißem Toluol gelöst; beim Erkalten schied sich ein Pulver ab, das, nochmals aus Toluol umkristallisiert, bei 268—269° schmolz (Kyaphenin 225°, Lophin 270°). Die Analyse ergab auf Lophin passende Werte.

Analyse:

1. 0,1321 g Subst. ergaben 0,0688 g H_2O und 0,4101 g CO_2.
2. 0,1254 g Subst. ergaben bei 17° und 735 mm 10,2 ccm N_2.

	gefunden:	berechnet: für Lophin $C_{21}H_{16}N_2$
C	84,67 %	84,62 %
H_2	5,83 %	6,08 %
N_2	9,26 %	9,40 %.
	99,76 %	

2. Versuch zum Nachweis von Benzylalkohol.

Das wie bei Versuch 1 erhaltene Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf behandelt; das Destillat ausgeäthert und getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers wurde das Öl mit Acetylchlorid (über Dimethylanilin destilliert) versetzt und am Rückflußkühler gekocht, bis die Salzsäureentwicklung aufhörte. Dann wurde mit Benzol verdünnt und mehrfach mit Sodalösung gewaschen. Nach Verdampfen des Benzols wurde mit alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler erhitzt und schließlich mit Wasserdampf der Alkohol abgeblasen, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf die Essigsäure abdestilliert. Das Destillat wurde alkalisch gemacht und eingedampft. Mit As_2O_3 gab das Produkt heftigen Kakodylgeruch. Es

hatte also eine Acetylverbindung vorgelegen, wobei es sich hier nur um die des Benzylalkohols handeln kann.

Wie beim Benzophenonoxim beschrieben, wurde auch Desoxybenzoinoxim für sich im Verbrennungsrohr erhitzt.

1. 0,3144 g Subst. gaben bei 15° und 761 mm 6,4 ccm N_2.
2. 0,6746 g Subst. gaben bei 18,5° und 753 mm 13 ccm N_2.

gefunden:

1. 2,38 % N_2.
2. 2,24 % N_2.

6,64 % sind im Oxim enthalten. Also entwich ungefähr $^1/_3$ des Gesamtstickstoffs als molekularer Stickstoff.

α-Benzoinoxim.

Das Oxim wurde hergestellt nach den Angaben von Werner und Detscheff.[1])

15 g des Oxims wurden im Kolben mit Steigrohr im CO_2-Strom erhitzt. Bei Beginn der Reaktion (240°) wurde das Metallbad sofort entfernt, wodurch ein ruhiger Verlauf der sonst sehr heftigen Reaktion erreicht wurde. Die entweichenden Gase rochen nach Isonitril und Benzaldehyd. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf behandelt, wobei ein Öl überging. Im Kolben blieben harzige Massen zurück, die in heißem Alhohol gelöst wurden und beim Erkalten in feinen Kristallen sich wieder abschieden. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol zeigten sie den Fp. 268° und erlitten durch Mischen mit Lophin (aus Desoxybenzoinoxim) keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Es lag also Lophin vor.

Das mit Wasserdämpfen flüchtige Öl wurde ausgeäthert und mit Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation ging die Hauptmenge bei 175—185° über und gab mit Semikarbazid sofort kristallinen Niederschlag, der aus

[1]) B. **38**, 69 (1905).

verdünntem Methylalkohol umkristallisiert wurde. Fp. 215—216° (Fp. des Benzalsemikarbazons 214°).

Stickstoffbestimmung:

0,1007 g Subst. gaben bei 17,5° und 742 mm 22,9 ccm N_2.

gefunden:	berechnet:
26,04% N_2	25,77% für $C_8H_9N_3O$.

Das von 185—190° übergehende konnte nicht weiter destilliert werden und wurde deshalb sofort mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure versetzt. Der entstehende Kristallbrei wurde auf Ton im Vakuum getrocknet, und schmolz dann bei 134—137°, war also Benzamidjodid.

Es wurde also aus Benzoinoxim erhalten: Benzonitril, Benzaldehyd und Lophin.

Cyklohexanonoxim.

Das Oxim wurde nach der von Behncke gegebenen Vorschrift[1]) dargestellt und aus Ligroin umkristallisiert. Fp. 88°.

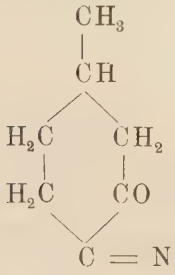
Bei 5 mm sublimierte das Oxim unter ganz geringer Zersetzung. Fp. des sublimierten Oxims 86—88°.

Bei gewöhnlichem Druck siedet das Oxim bei 204° unter geringer Zersetzung.

5 g des Oxims wurden im Kölbchen mit Steigrohr eine Stunde lang zum Sieden erhitzt; die braune Flüssigkeit erstarrte zu einer wachsartigen Masse. Das Produkt wurde destilliert. Dabei ging eine weiße im Kühlrohr kristallinisch erstarrende Masse über, die nach dem Umkristallisieren aus Ligroin den Fp. 88° zeigte, also unverändertes Oxim war. Zurück blieben bei der Destillation braune verharzte Massen.

[1]) Diss. Göttingen 1910, S. 62.

Isonitrosomethylhexanon.

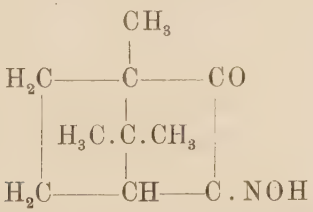


Das Ausgangsmaterial wurde nach den Angaben von Takens[1]) aus Methylcyklohexanonkarbonsäureester mit salpetriger Säure erhalten.

Bei schnellem Erhitzen schmolz das Isonitrosoketon bei 171°. Bei langsamem Erhitzen bei 158—159°. Schon vor dem Schmelzen färbte es sich braun. Im absoluten Vakuum sublimierte das Oxim unter geringer Gelbfärbung.

4 g des Isonitrosoketons wurden im Kolben mit Steigrohr im CO_2-Strom erhitzt. Sofort nach dem Schmelzen trat heftige Reaktion ein. Das Produkt war vollständig verharzt.

Isonitrosokampfer.



Das von Kahlbaum bezogene Produkt vom Fp. 153° wurde, wie die übrigen Oxime, erhitzt. Bei 240° trat heftige Reaktion ein und es machte sich intensiver Geruch nach Ammoniak bemerkbar. In der Meinung, daß Kampfer-

[1]) Diss. Göttingen 1910, S. 33.

nitrilsäure entstanden sei, die ungefähr denselben Schmelzpunkt wie Isonitrosokampfer besitzt, und mit diesem isomer ist, also schwer zu identifizieren war, wurde das Reaktionsprodukt mit Methylalkohol versetzt und trocknes Salzsäuregas eingeleitet, um so zum Methylester der Kampferamidsäure zu gelangen. Das Reaktionsprodukt hieraus wurde mit Wasserdampf behandelt und das Destillat ausgeäthert. Bei der Destillation ging ein bei 200° siedendes stickstoffhaltiges Öl über. Der Kolbenrückstand wurde in Äther gelöst und nach dem Verdampfen des Äthers destilliert. Bei 290—295° ging ein fester Körper über, der nochmals destilliert und aus sehr verdünntem Alkohol umkristallisiert, den Fp. 220—221° zeigte, und stickstofffrei war.

Analyse:

Aus 0,1237 g Substanz wurden 0,0897 g H_2O und 0,3001 g CO_2 erhalten.

gefunden:	berechnet: für $C_{10}H_{14}O_3$
H_2 7,93 %	7,75 %
C 65,61 %	65,89 %

Der Körper war also Kampfersäureanhydrid.

Da das Kampfersäureanhydrid bei der Behandlung mit methylalkoholischer Salzsäure aus Kampfersäureimid entstanden sein konnte, wurde der Versuch wiederholt und nach dem Abkühlen des durch Hitze zersetzten Isonitrosoketons sofort im Vakuum destilliert. Es ging zunächst ein Öl über, später ein fester Körper.

Das Öl ist stickstoffhaltig und ungesättigt; unter 14 mm Druck siedet es bei 82—83°. Bei gewöhnlichem Druck bei 198—200°. Diese Daten ließen auf das von Tiemann beschriebene Dimethylheptylensäurenitril [1]) schließen. Die Stickstoffbestimmung ergab:

[1]) B. **33**, 2956.

1. 0,1513 g Subst. gaben bei 18° und 732 mm 14,1 ccm N_2 oder 10,53 % N_2.
2. 0,2053 g Subst. gaben bei 18° und 732 mm 18,7 ccm N_2 oder 10,28 % N_2.

Berechnet wurde für $C_9H_{15}N$ 10,23 % N_2.

Da drei übereinstimmende Kohlenstoffwasserstoffbestimmungen darauf schließen ließen, daß der Körper noch unrein sei, so wurde das Nitril zum Amid verseift, indem es 12 Stunden mit alkoholischem Kali gekocht wurde. Nach Abdestillieren des Alkohols und des unveränderten Nitrils wurde angesäuert. Nach einiger Zeit schied sich ein kristalliner Körper ab, der nach dem Umkristallisieren bei 84—85° schmolz. (Das von Tiemann erhaltene Amid hatte den Fp. 84°.) Die Analyse ergab:

0,0850 g Subst. gaben 0,0828 g H_2O und 0,2170 g CO_2.

gefunden:	berechnet: für $C_9H_{17}NO$
H_2 : 10,90 %	11,05 %.
C : 69,72 %	69,61 %.

Der bei der Destillation erhaltene feste Körper wurde aus absolutem Alkohol umkristallisiert und zeigte jetzt den Kp. 290°; Fp. 216°.

Analyse:

0,0765 g Subst. gaben 0,0541 g H_2O und 0,1846 g CO_2.

gefunden:	berechnet: für $C_{10}H_{14}O_3$ = Kampfersäureanhydrid
H_2 : 7,91 %	7,75 %.
C : 65,81 %	65,89 %.

Als Produkte der Zersetzung wurden also erhalten: Dimethylheptylensäurenitril:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C = CH\,CH_2\,CH_2\,\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H\,.\,CN$$

Kampfersäureanhydrid und NH_3.

Acetoximchlorhydrat.

Das Chlorhydrat wurde aus der absolut-ätherischen Lösung des Oxims mit trocknem Salzsäuregas ausgefällt.

8 g des salzsauren Oxims wurden im zugeschmolzenen Rohr 6 Stunden auf 180—200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde alkalisch gemacht, mit Wasserdampf behandelt und die Dämpfe unter Salzsäure aufgefangen. Das Destillat wurde zur Trockne eingedampft und mit Alkohol gewaschen, wobei ein Teil in Lösung ging. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und mit Platinchlorid versetzt. Der gelbe Niederschlag wurde aus Wasser umkristallisiert.

Analyse:

0,1476 g Subst. gaben 0,0653 g Platin oder 43,97 %.
Im $(NH_4)_2PtCl_6$ sind enthalten: 43,94 % Platin.

Die alkoholische Lösung wurde ebenfalls mit Platinchlorid versetzt und der gelbe Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Analyse:

0,2179 g Subst. gaben 0,0901 g Platin oder 41,31 %.
Im $(NH_3CH_3)_2PtCl_6$ sind enthalten: 41,17 % Platin.

Ein Teil des alkalischen Rückstandes von der Wasserdampfdestillation wurde zur Trockne eingedampft und mit As_2O_3 erhitzt. Es machte sich intensiver Kakodylgeruch bemerkbar. — Ein anderer Teil wurde angesäuert und mit Alkohol gekocht. Dabei trat Geruch nach Essigester auf. Es hat also zweifellos eine Umlagerung des Oxims in Methylacetamid stattgefunden. Letzteres ist dann in Methylamin und Essigsäure gespalten.

Das Ammoniak kann man sich entstanden denken durch Dissoziation des Chlorhydrats in freies Oxim und Salzsäure. Das freie Oxim gibt aber in der Hitze NH_3 ab. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß es auch durch Verseifung primär gebildeten Nitrils entstanden ist.

Acetophenonoximchlorhydrat.

Das Chlorhydrat wurde in absolut-ätherischer Lösung aus dem Oxim mit Salzsäuregas erhalten.

10 g des Chlorhydrats wurden im zugeschmolzenen Rohr 7 Stunden auf 200° erhitzt. Das wachsartige Reaktionsprodukt wurde mit Natronlauge aus dem Rohr entfernt und mit Wasserdampf behandelt. Das Destillat gab mit Chlorkalk intensive Violettfärbung, was auf Anilin schließen läßt. Der Rückstand wurde eingedampft und mit As_2O_3 erhitzt. Der Kakodylgeruch zeigte die Anwesenheit von Essigsäure an.

Essigsäure und Anilin sind die Spaltungsprodukte des Benzanilids, das aus dem Oxim durch Beckmannsche Umlagerung entstanden ist.

$$CH_3C(NOH)C_6H_5 \rightarrow CH_3CO(NHC_6H_5) \rightarrow CH_3COOH + H_2N.C_6H_5$$

Außer dieser Reaktion hat noch eine Kondensation zu einem hochmolekularen Körper stattgefunden, der nicht näher untersucht wurde.

Lebenslauf.

Ich, Otto Wunstorf, wurde am 16. Dezember 1888 zu Dankelsheim in Braunschweig geboren, besuchte das Progymnasium zu Gandersheim und dann das Gymnasium Andreanum zu Hildesheim. Dieses verließ ich Ostern 1908 mit dem Zeugnis der Reife und studiere seither in Göttingen Chemie.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

Borsche, Coehn, Ferd. Fischer, Fröhlich, Kötz, Lexis, Mügge, Peter, Pompeckj, Riecke, Runge, Salfeld, Sielisch, Tammann, Verworn, Wallach, Zsigmondy.

Allen meinen hochverehrten Lehrern fühle ich mich zu stetem Dank verpflichtet.